

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053685

International filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: MI2004A000004
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 April 2005 (11.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



EP/04/53685

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

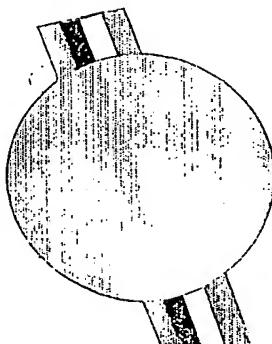
Ufficio G2



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000004**

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, li..... 22 MAR 2005



IL FUNZIONARIO
Elena Marinelli
Sig.ra E. MARINELLI

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA 11/2002/70000 REG. A
NUMERO BREVETTO

DATA DI DEPOSITO 10.8/2004 A H 2840 / 031
DATA DI RILASIO 11/11/2004

D. TITOLO

"FORMULAZIONI ACQUOSE DI ACIDI IMMIDOALCANPERCARBOSSILICI"

E. RIASSUNTO

Formulazioni liquide di acidi immidoalcanpercarbossilici comprendenti, come per cento in peso riferito a quello totale della composizione:

A) da $\geq 7\%$ a 40%, di acidi immidoalcanpercarbossilici di formula generale (I), detti acidi immidoalcanpercarbossilici essendo in forma beta ed aventi un tempo di dissoluzione, determinato con il test della velocità di dissoluzione alla temperatura di 40°C o 18°C, non superiore a 5 minuti se determinata a 40°C, o a 15 minuti se determinata a 18°C, per una quantità di acido disciolta pari al 99% del teorico;

B) da 0,001% a 0,8 %, di un tensioattivo nonionico;
dette dispersioni aventi viscosità non superiore a 2000 mPa.s a 25°C e applicando uno shear rate di 20 s^{-1} , in cui il tempo di dissoluzione del componente A), determinato con il test della velocità di dissoluzione alla temperatura di 40°C o 18°C, è non superiore a 5 minuti se determinato a 40°C o a 15 minuti se determinato a 18°C, per una quantità di acido disciolta pari al 99% del teorico, come definito nel test della velocità di dissoluzione; dette dispersioni nel test di stabilità a 40°C per 7 giorni mostrano variazioni di viscosità di non oltre 300 mPa.s; dette formulazioni acquose essendo ottenibili per macinazione dei cristalli di acidi immidoalcanpercarbossilici in forma alfa dispersi in un eccesso di acqua, in presenza di un tensioattivo scelto tra quelli nonionici; raffreddamento della dispersione liquida fino a una temperatura inferiore a 30°C.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

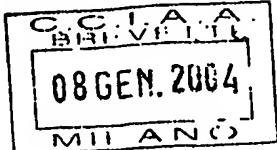
SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

La presente invenzione riguarda formulazioni acquose concentrate di acidi immido-alcanpercarbossilici nella forma cristallina beta, ottenibili per riscaldamento di formulazioni concentrate di acidi immido-alcanpercarbossilici nella forma cristallina alfa, dette formulazioni acquose aventi le seguenti proprietà: viscosità minore di 2000 mPa.s alla temperatura di 25°C, applicando uno shear rate di 20 s⁻¹; mantenimento della stabilità fisica, cioè variazioni di viscosità non oltre 300 mPa.s, preferibilmente minori di 150 mPa.s, di non oltre 300 mPa.s, preferibilmente minori di 100 mPa.s, quando dette ancor più preferibilmente minori di 100 mPa.s, quando dette formulazioni sono sottoposte al test di invecchiamento accelerato di 7 giorni a 40°C; mantenimento della stabilità chimica, cioè perdite del contenuto di ossigeno perossidico non superiore a 2%, preferibilmente non superiore a 1%, rispetto al valore iniziale, quando dette formulazioni sono sottoposte al test di invecchiamento accelerato come sopra definito; migliori prestazioni sbiancanti e disinfettanti conseguibili con ridotti tempi di dissoluzione degli acidi immidoalcanpercarbossilici.

Più in particolare le formulazioni della presente invenzione sono formulazioni acquose concentrate di acidi immido-

(AH 2840/031)



alcanpercarbossilici nella forma cristallina beta, ottenibili per riscaldamento di formulazioni concentrate di acidi immido-alcanpercarbossilici nella forma cristallina alfa, in cui la concentrazione di acidi immido-alcanpercarbossilici è compresa tra 7% e 40% in peso rispetto al peso della formulazione, preferibilmente da 10% a 20%, e aventi una viscosità minore di 2000 mPa.s alla temperatura di 25°C, applicando uno shear rate di 20 s⁻¹.

Nella domanda di brevetto PCT/EP 03/07303 a nome della Richiedente sono stati descritti acidi immido-alcanpercarbossilici in forma alfa e relative formulazioni. In particolare sono state descritte formulazioni a base acquosa contenenti microcristalli in forma beta e caratterizzate da ridotti tempi di dissoluzione. Sono state esemplificate formulazioni con 5% in peso di PAP aventi tempi di dissoluzione t_{99} , misurati a 25°C, minori di 10 minuti. In questa domanda di brevetto non vengono esemplificati formulati di acidi immido-alcanpercarbossilici ad alta concentrazione, superiori a 5% in peso, in particolare non viene descritta la viscosità e la stabilità fisica delle formulazioni acquose, intesa come variazione della viscosità nel tempo. Le formulazioni acquose di acidi immido-alcanpercarbossilici ad elevata concentrazione devono possedere una viscosità minore di 2000 mPa.s, misurata nelle condizioni sopra indicate, e una variazione di viscosità nel test di stabilità fisica sopra indicato, minore

di 300, preferibilmente minore di 150, ancora più preferibilmente minore di 100 mPa.s, per poter essere utilizzate come formulazioni liquide.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione formulazioni liquide concentrate di acidi immido-alcanpercarbossilici nella forma cristallina beta, le quali avessero la seguente combinazione di proprietà:

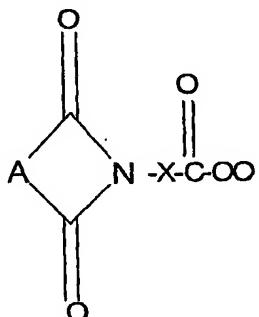
- viscosità minore di 2000 mPa.s alla temperatura di 25°C applicando uno shear rate di 20 s⁻¹;
- mantenimento della stabilità fisica, cioè variazioni di viscosità, di non oltre 300 mPa.s, preferibilmente minori di 150 mPa.s, ancor più preferibilmente minori di 100 mPa.s, quando dette formulazioni sono sottoposte al test di invecchiamento accelerato di 7 giorni a 40°C e poi riportate a 25°C per la determinazione della viscosità;
- mantenimento della stabilità chimica, cioè perdite di contenuto di ossigeno perossidico non superiore a 2%, preferibilmente non superiore a 1% rispetto al valore iniziale, quando dette formulazioni sono sottoposte al test di invecchiamento accelerato come sopra definito;
- migliorate prestazioni sbiancanti e disinfettanti, conseguibili con ridotti tempi di dissoluzione degli acidi immidoalcanpercarbossilici.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato formulazioni di dispersioni acquose di acidi immido-

alcanpercarbossilici che risolvono il problema tecnico sopra indicato.

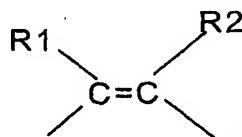
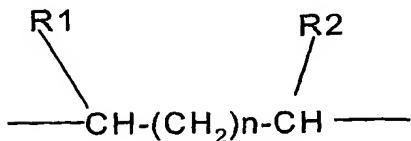
Costituisce un oggetto della presente invenzione formulazioni liquide di acidi immidoalcanpercarbossilici nella forma di dispersioni acquose comprendenti, come per cento in peso riferito a quello totale della composizione:

A) da $\geq 7\%$ a 40%, preferibilmente da 10% a 20%, di acidi immidoalcanpercarbossilici aventi formula generale (I)

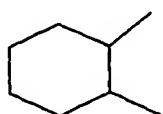
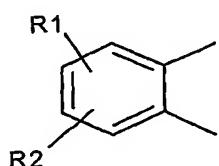


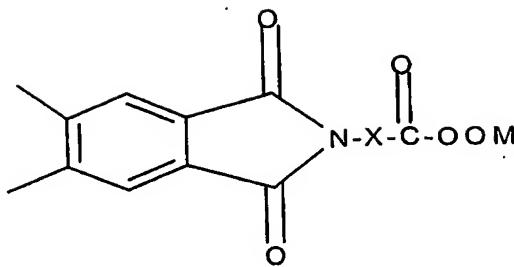
(I)

in cui A indica un gruppo scelto tra i seguenti



oppure





in cui:

n è un intero 0, 1 oppure 2,

R1 ha uno dei seguenti significati: idrogeno, cloro, bromo, alchile C₁-C₂₀, alchenile C₂-C₂₀, arile o alchilarile,

R2 è idrogeno, cloro, bromo oppure un gruppo scelto tra i seguenti: -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M oppure -OSO₃M, M ha il significato di idrogeno, un metallo alcalino, ammonio, o un equivalente di un metallo alcalino terroso,

X indica un alchilene C₁-C₁₉ oppure un arilene;

detti acidi essendo nella forma cristallina beta;

B) da 0,001% a 0,9%, preferibilmente da 0,005% a 0,3%, ancor più preferibilmente da 0,01% a 0,1% di un tensioattivo scelto tra quelli nonionici;

la differenza a 100% essendo costituita da acqua e dagli altri opzionali additivi di formulazioni detergenti;

dette dispersioni aventi viscosità non superiore a 2000 mPa.s a 25°C applicando uno shear rate di 20 s⁻¹;

(AH 2840/031)

in cui il tempo di dissoluzione del componente A), determinato con il test della velocità di dissoluzione alla temperatura di 40°C o 18°C, è non superiore a 5 minuti se determinato a 40°C oppure a 15 minuti se determinato a 18°C, per una quantità di acido disciolta pari al 99% del teorico, come definito nel test della velocità di dissoluzione;

dette dispersioni nel test di stabilità a 40°C per 7 giorni mostrano variazioni di viscosità di non oltre 300 mPa.s, preferibilmente minori di 150 mPa.s, ancor più preferibilmente minori di 100 mPa.s, determinando la viscosità nelle condizioni sopra indicate;

dette formulazioni acquose essendo ottenibili per macinazione dei cristalli di acidi imminoalcanpercarbossilici in forma alfa dispersi in un eccesso di acqua, in presenza di un tensioattivo scelto tra quelli nonionici; raffreddamento della dispersione liquida fino a una temperatura inferiore a 30°C.

Per forma cristallina alfa degli acidi immido-alcanpercarbossilici si intende una forma cristallina stabile allo stoccaggio allo stato solido e che dispersa in acqua si trasforma in cristalli della forma cristallina beta, che è la forma cristallina nota nell'arte che è stabile in ambiente acquoso, detti cristalli di forma cristallina beta aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron, particolarmente minori o uguali a 2 micron; la forma cristallina alfa

essendo caratterizzata rispetto alla forma cristallina beta nota nell'arte per il fatto che i relativi spettri ottenuti mediante le tecniche della diffrazione dei raggi X e della Spettroscopia Infrarossa di Superficie (IR/S) mostrano, rispetto a quelli della forma beta dello stesso peracido, una diversa immagine spettrale ai raggi X e uno shift dell'assorbimento tipico nella zona $1697-1707 \text{ cm}^{-1}$ all'IR/S verso frequenze più alte, dell'ordine di circa $8-10 \text{ cm}^{-1}$. I cristalli della forma alfa hanno la stessa solubilità in acqua dei cristalli dell'arte nota (forma beta). Quindi essi formano dispersioni acquose.

In particolare, nel caso dell'acido ϵ -ftalimmido-perossiesanoico (PAP) la forma beta nota nell'arte mostra:

- ai raggi X: picchi tipici a 18,0 e 18,7 e nessun quadrupletto a 24,2 - 25,0 [$^{\circ}2\theta$],
- allo spettro IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo $1699-1704 \text{ cm}^{-1}$, per cristalli anidri che hanno assorbimento di acqua a $3450-3500 \text{ cm}^{-1}$ minore di 5%;

mentre per lo stesso composto PAP la forma alfa mostra le seguenti caratteristiche spettrali:

- ai raggi X: picchi tipici a 17,5 e 19,0 e quadrupletto tipico a 24,2 - 25,0 [$^{\circ}2\theta$],
- allo spettro IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo $1707-1712 \text{ cm}^{-1}$ per cristalli anidri, che

hanno un assorbimento di acqua a $3450-3500 \text{ cm}^{-1}$ minore di 5%.

Lo spettro ai raggi X viene effettuato su campioni di polveri essiccate per 48 h a 20°C sotto vuoto (pressione residua 10 mmHg).

Detta forma cristallina alfa è pertanto distinguibile dalla forma cristallina beta nota nell'arte dello stesso acido immido-alcanpercarbossilico sia mediante le tecniche di caratterizzazione sopra indicate, sia e principalmente per il fatto che sospesa in acqua si trasforma spontaneamente in cristalli stabili di diversa forma (beta), stabili in acqua e aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron, preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente minori di 8 micron e in particolare dell'ordine di 2 micron.

Le formulazioni della presente invenzione sono utilizzabili nel campo della detergenza e disinfezione.

Inoltre i formulati liquidi a concentrazione elevata di acidi immido-alcanpercarbossilici componente A) delle composizioni della presente invenzione mostrano una elevata stabilità chimica, come evidenziato dal test di stabilità a 40°C per 7 giorni, in cui detti acidi mostrano una perdita del contenuto di ossigeno perossidico non superiore a 2%, preferibilmente non superiore a 1% rispetto al titolo iniziale.

Gli acidi immido-alcanperossicarbossilici cristallini di forma alfa ottenuti con il processo sopra indicato sono stabi-

(AH 2840/031)



li allo stato di solido e, come detto, si distinguono nettamente dagli stessi acidi cristallini in forma beta per la proprietà di trasformarsi spontaneamente nei corrispondenti microcristalli di forma beta per semplice contatto con una fase acquosa. Nelle formulazioni della presente invenzione preferibilmente come peracido componente A) si utilizza l'acido ϵ -ftalimmido-perossiesanoico.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che nella preparazione di formulati liquidi a concentrazione elevata di acidi immido-alcanpercarbossilici, ad esempio al 10% in peso o maggiore, riferito al totale della formulazione, in assenza di tensioattivi o in presenza di tensioattivi anionici, partendo da peracidi nella forma alfa, nella fase di conversione dell'acido dalla forma alfa alla beta, la viscosità dei preparati aumenta in modo incontrollabile e il formulato si trasforma da dispersione acquosa in una massa di consistenza pastosa. Di conseguenza questa massa pastosa non può essere più utilizzata come formulato liquido per le applicazioni di sbianca e disinfezione delle dispersioni di acidi immido-alcanpercarbossilici.

Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che solo se si opera con il processo qui sotto descritto, a concentrazioni di acidi immido-alcanpercarbossilici uguali o superiori al 7%, è possibile ottenere le formulazioni sopra descritte aventi una viscosità inferiore a 2000 mPa.s e una va-

riazione di viscosità nel test di stabilità fisica sopra indicato minore di 300 mPa.s.

Le formulazioni liquide dell'invenzione consentono una riduzione sostanziale dei costi di confezionamento, stoccaggio e trasporto di acidi immidoalcanpercarbossilici per formulazioni liquide utilizzabili per la sbianca e la disinfezione. Infatti si possono preparare anche concentrazioni molto elevate di acidi immidoalcanpercarbossilici.

Nelle formulazioni liquide secondo la presente invenzione può essere utilizzato qualsiasi tensioattivo nonionico o miscele di detti tensioattivi. Detti tensioattivi sono sostanze ben note al tecnico del ramo. Si può ad esempio citare il libro "Nonionic surfactants" Ed. M.J. Schick, Marcel Dekker 1967, pagine 76-85 e 103-141. Preferiti sono i tensioattivi non ionici etossilati, polietossilati, propossilati, polipropossilati oppure tensioattivi contenenti una o più unità ripetenti proposti e una o più unità etossi. Esempi di questi tensioattivi sono quelli commercialmente noti con il nome di Triton®X100 (Dow), Tergitol®TMN100x (Dow), Antarox®863 (Rhodia), Rhodasurf®870 (Rhodia), Genapol®X080 (Clariant), Genapol®X020 (Clariant), Genapol®X060 (Clariant), Genapol®X040 (Clariant), Lutensol® XL40 (Basf). Ancor più preferiti sono i tensioattivi nonionici polietossilati o polipropossilati con numero di gruppi etossi o proposti uguale o inferiore a 15; ancor più preferibilmente il numero di gruppi etossilici è

(AH 2840/031)

inferiore o uguale a 5; per i tensioattivi nonionici contenenti unità propensi ed etossi il numero di gruppi etossilici non è superiore a 10 ed il numero di unità propensi non è superiore a 2.

Preferibilmente si utilizzano i tensioattivi polietossilati come sopra definiti.

La velocità di dissoluzione viene determinata con il seguente test. Un campione di 500 mg del formulato viene disperso in un litro di soluzione preparata con acqua di durezza pari a 10°F e 1,70 g di base detergente standard, esente da additivi sbiancanti (detergente IEC tipo B, con fosfati - pubblicazione IEC 60456) tenuta sotto agitazione e termostata alla temperatura di 18°C, oppure di 40°C. Si prelevano campioni successivi di fase liquida, accuratamente filtrata su filtro di 0,45 micron. Si riportano in un grafico in ascisse i tempi a cui vengono effettuati i prelievi, misurati dal momento della miscelazione delle due composizioni, e in ordinate le aree del picco dell'acido immidoalcanpercarbossilico, determinate mediante analisi HPLC. Dal grafico si determina il tempo a cui la quantità del perossiacido dissolto corrisponde al 99% ($t_{99\%}$) del perossiacido ricalcolato prendendo come 100% la concentrazione ottenuta asintoticamente a tempo infinito (concentrazione teorica).

Il test di stabilità a 40°C per 7 giorni viene effettuato in una stufa ventilata, conservando le formulazioni liquide.

(AH 2840/031)

de in recipienti ermeticamente chiusi, in modo che la superficie libera della dispersione sia ad una distanza di 2-3 mm dalla superficie interna del coperchio.

Le composizioni liquide della presente invenzione possono contenere opzionalmente altri additivi o ingredienti convenzionali noti per le formulazioni per la detergenza e la disinfezione. Questi ingredienti possono essere sciolti in soluzione acquosa e/o dispersi nella sospensione insieme agli acidi immidoalcanpercarbossilici. Esempi di additivi opzionali sono quelli che possono contribuire ad aumentare ulteriormente la stabilità chimica e fisica della formulazione. Si possono citare paraffine, acidi fosfonici, acidi carbossilici e bicarbossilici eventualmente idrossilati, ecc. Altri ingredienti opzionali possono essere coadiuvanti di lavaggio e/o agenti per ottimizzare il pH del bagno di lavaggio. Esempi di questi ingredienti sono gli acidi ftalici, ad esempio l'acido tereftalico, e l'acido adipico.

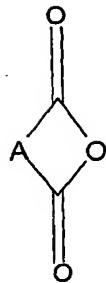
La forma cristallina chiamata alfa viene ottenuta mediante il procedimento di sintesi comprendente i seguenti passaggi:

I) perossidazione in presenza di acqua ossigenata e di un acido forte, in genere a temperature comprese fra 5°C e 50°C, di un precursore acido immido-alcancarbossilico ottenibile per reazione di:

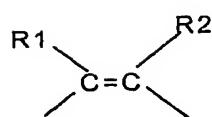
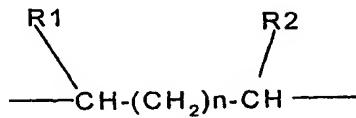
a) un'anidride di formula:

(AH 2840/031)

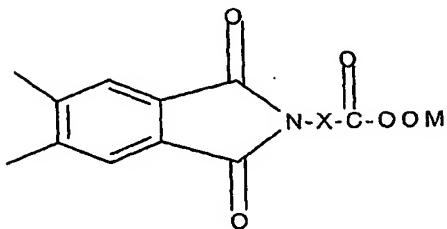
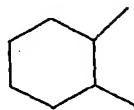
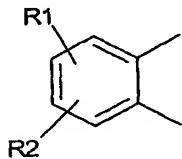




o i corrispondenti acidi, essendo A un gruppo scelto
tra i seguenti:



oppure



in cui:

n è un intero 0, 1 oppure 2,

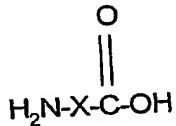
R1 ha uno dei seguenti significati: idrogeno, cloro, bromo, alchile C₁-C₂₀, alchenile C₂-C₂₀, arile o alchilarile,

R2 è idrogeno, cloro, bromo oppure un gruppo scelto

tra i seguenti: $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{CO}_3\text{M}$ oppure $-\text{OSO}_3\text{M}$,
 M ha il significato di idrogeno, un metallo alcalino,
 ammonio, o un equivalente di un metallo alcalino
 terroso,

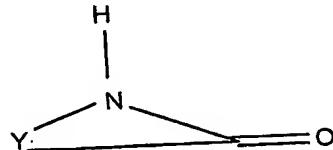
X indica un alchilene $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ oppure un arilene;

b1) un aminoacido di formula:



essendo X come sopra definito, oppure

b2) un lattame di formula generale:



avendo Y i significati di X, preferibilmente un al-
 chilene $\text{C}_3\text{-C}_{19}$;

c) acqua;

a temperature comprese fra 100°C e 250°C , sotto pressio-
 ne di un gas inerte da 1 a 30 bar (0,1 - 3 MPa), per
 tempi di reazione da 1 a 20 ore;

II) ottenimento di una fase fusa di composizione eutettica
 degli acidi immido-alcanperossicarbossilici di formula
 (I) (rif. pag. 8) per riscaldamento di una sospensione
 in acqua di detti peracidi fino alla completa fusione
 del solido, detto eutettico avente una composizione su

base molare di non oltre due moli di acqua/mole di peracido;

- III) separazione della fase organica fusa di composizione eutettica dalla fase acquosa in equilibrio e recupero della fase organica fusa contenente l'acido immido-alcanpercarbossilico;
- IV) raffreddamento rapido (quench) della fase organica fusa ed ottenimento della fase alfa, stabile allo stato solido.

Il raffreddamento rapido (quench) dello step IV) del processo può essere effettuato in vari modi. Ad esempio per gocciolamento della fase organica fusa di composizione eutettica in azoto liquido. Un altro metodo di quench è ad esempio il gocciolamento in acqua fredda, sotto agitazione, avente una temperatura ad esempio inferiore a 15°C. Per ottenere solo la forma alfa l'esperto del ramo è in grado facilmente di determinare la temperatura più adatta, tenendo conto che all'aumentare della temperatura insieme alla forma alfa si può contemporaneamente ottenere la forma beta. Un altro metodo di quench è la percolazione della fase fusa su una superficie ad esempio metallica, oppure su due superfici, ad esempio metalliche, accoppiate e raffreddate a temperature inferiori a 30°C.

Nel passaggio I) il rapporto in moli in genere fra $a/(b_1 \circ b_2)/c$ è compreso fra 1/0,8:1,2/0,5:3. Preferibilmente

(AH 2840/031)

il rapporto in moli a/(b1 o b2)/c è compreso fra 1/1,01:1,1/0,5:2,5, più preferibilmente fra 1/1,05:1,1/1-2.

Nel passaggio I) è preferito far reagire l'anidride a), o l'acido corrispondente, con il lattame b2).

Fra i composti della classe a1) si possono citare le seguenti anidridi o gli acidi corrispondenti: anidride succinica, glutarica, maleica, trimellitica, ftalica, piromellitica e alchil- o alchenil-succinica. Preferibilmente si impiega l'anidride ftalica o l'acido ftalico.

Fra i composti della classe b1) si possono citare i seguenti: acido omega-amminobutirrico, omega-amminovalerianico, omega-amminocaproico e omega-amminolaurico.

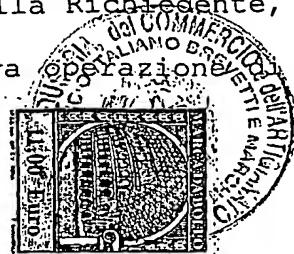
Fra i composti della classe b2) si possono citare come preferiti: gamma-pirrolidone, delta-piperidone, epsilon-caprolattame e omega-laurolattame, particolarmente preferito è l'epsilon-caprolattame (CPL).

Preferibilmente nella fase I) la temperatura è compresa fra 130°C e 180°C e la pressione fra 4 e 8 bar.

Al termine della fase I) preferibilmente si addiziona un solvente, preferibilmente CH_2Cl_2 e CHCl_3 , più preferibilmente CH_2Cl_2 , per facilitare la perossidazione successiva del prodotto.

Questi ultimi solventi infatti, come descritto nella domanda di brevetto EP 780.373 a nome della Richiedente, sono i più adatti per effettuare la successiva operazione di perossidazione.

(AH 2840/031)



sidazione.

Fra gli acidi immido-alcanpercarbossilici si possono citare l'acido ftalimmido-peracetico, l'acido ϵ -ftalimmido perrossiesanoico, l'acido 3-ftalimmido-perpropionico, l'acido 4-ftalimmido-perbutirrino, l'acido 2-ftalimmido-diperglutarico, l'acido 2-ftalimmido-dipersuccinico, l'acido 3-ftalimido-perbutirrino, l'acido 2-ftalimmido-perpropionico, l'acido 3-ftalimmido-diperadipico, l'acido naftalimmido-peracetico, l'acido 2-ftalimmido-monopersuccinico.

Nella fase II) per ridurre la quantità di acqua possono essere aggiunte nella fase acquosa sostanze sequestranti. Si possono citare ad esempio acidi idrossicarbossilici, come l'acido citrico; acidi ammino-policarbossilici, come l'acido etilendiamminotetrametilfosfonico (EDTMP); acidi piridincarbossilici, come l'acido dipicolinico; acidi polifosfonici, ad esempio 1-idrossi-etiliden-1,1-difosfonico (HEDP).

Gli acidi immido-alcanperrossicarbossilici cristallini di forma alfa ottenuti con il processo sopra indicato sono stabili allo stato di solido e, come detto, si distinguono nettamente dagli stessi acidi cristallini in forma beta per la proprietà di trasformarsi spontaneamente nei corrispondenti microcristalli di forma beta per semplice contatto con una fase acquosa.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per ottenere le formulazioni acquose di

acidi immidoalcanpercarbossilici come sopra definite, comprendente:

- macinazione a una temperatura da 40°C a 65°C dei cristalli di acidi immidoalcanpercarbossilici in forma alfa dispersi in un eccesso di acqua, preferibilmente detto eccesso essendo di almeno 2 parti in peso di acqua/1 parte in peso di acido percarbossilico, in presenza di un tensioattivo scelto tra quelli nonionici;

- raffreddamento della dispersione liquida fino a una temperatura inferiore a 30°C, preferibilmente inferiore a 25°C, optionalmente aggiunta di additivi viscosizzanti.

Nelle composizioni secondo la presente invenzione non devono essere presenti contemporaneamente altri tipi di tensioattivo diversi dal nonionico.

Preferibilmente la macinazione viene effettuata in mulino colloidale o con altro tipo di mulino provvisto di rotore e statore ed eventualmente con flusso radiale, ad esempio il mulino Silverson.

Generalmente le temperature cui si raffredda la dispersione liquida non sono inferiori a 4°C.

Il procedimento secondo la presente invenzione può essere realizzato in un tempo breve, ad esempio dell'ordine di qualche ora; quindi è vantaggioso per l'impiego in un impianto chimico in quanto è compatibile con i normali tempi operativi.

Come detto, i formulati della presente invenzione mantengono sostanzialmente nel tempo la viscosità, che rimane inferiore a 2000 mPa.s, e una variazione di viscosità nel test di stabilità fisica sopra indicato, minore di 300 mPa.s, preferibilmente minore di 150 mPa.s, ancor più preferibilmente minore di 100 mPa.s, la viscosità essendo determinata nelle condizioni sopra indicate.

Inoltre i formulati liquidi a concentrazione elevata di acidi immido-alcanpercarbossilici della presente invenzione mostrano una elevata stabilità chimica, come mostrato dal test di stabilità sopra indicato, in cui detti acidi mostrano una perdita del contenuto di ossigeno perossidico non superiore a 2%, preferibilmente non superiore a 1%, rispetto al valore iniziale.

Inoltre i tempi di dissoluzione degli acidi immidoalcanpercarbossilici, contenuti sotto forma di dispersione nelle formulazioni dell'invenzione, per le applicazioni di lavaggio domestico o industriale di tessuti, o per altre applicazioni, sono molto ridotti. Quindi anche il potere di sbianca e di disinfezione delle formulazioni concentrate dell'invenzione nella fase di applicazione si mantengono ottimali.

I formulati acquosi dell'invenzione, ottenibili a partire da acidi immidoalcanpercarbossilici cristallini in forma alfa, risultano particolarmente vantaggiosi nelle applicazioni di tipo industriale, dove è importante assicurare la qua-

lità del formulato sia per quanto riguarda la sostanziale costanza della viscosità tra i successivi lotti di produzione, sia per quanto riguarda l'assenza di residui solidi in grado di sporcare i circuiti idraulici di alimentazione ed in particolare le valvole di ritenzione delle pompe dosatrici. Quanto sopra detto risulta inaspettato e sorprendente. Infatti la Richiedente ha trovato che quando si preparano su scala industriale formulati acquosi degli acidi immidoalcanpercarbossilici nella forma beta dell'arte nota, utilizzando tecniche di macinazione note come ad esempio la macinazione colloidale, si ottengono lotti di produzione in cui la varianza del valore della viscosità tra i vari lotti aumenta con il contenuto di acido percarbossilico. Quindi, in questo caso non è possibile ottenere formulati concentrati con caratteristiche più uniformi da lotto a lotto, come sarebbe desiderabile.

I seguenti esempi sono a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPI

Determinazione della viscosità dinamica

La viscosità è stata determinata in viscosimetro rotazione TA Instruments® Mod. AR 500, alla temperatura 25°C , a uno shear rate di 20 sec^{-1} , utilizzando uno spindle parallelo di 4 cm di diametro.

(AH 2840/031)



Determinazione del titolo del PAP

L'analisi viene effettuata per titolazione iodometrica, mediante titolazione con tiosolfato dello iodio che si libera dalla reazione con il composto nel formulato, secondo il seguente metodo.

Una quantità esattamente pesata di 500 mg del formulato viene diluita in 100 ml di acqua e vengono poi aggiunti 10 ml di acido acetico glaciale e 30 ml di una soluzione acquosa di potassio ioduro 10% p/p. Si titola lo iodio sviluppato dalla reazione con una soluzione acquosa di sodio tiosolfato a titolo noto utilizzando un titolatore potenziometrico Mettler® DL 40, corredata di elettrodo di platino ed elettrodo di riferimento.

Determinazione della velocità di dissoluzione del PAP di un formulato in una soluzione acquosa di una base detergente standard

La velocità di dissoluzione viene determinata con il seguente metodo.

Un campione di 500 mg del formulato viene disperso in un litro di soluzione preparata con acqua di durezza pari a 10°F e 1,70 g di base detergente standard, esente da additivi sbiancanti (detergente IEC tipo B, con fosfati - pubblicazione IEC 60456) tenuta sotto agitazione e termostatata alla temperatura di 18°C oppure di 40°C. Si prelevano campioni successivi di fase liquida, accuratamente filtrata su filtro

di 0,45 micron. Si riportano in un grafico in ascisse i tempi a cui vengono effettuati i prelievi, misurati dal momento della miscelazione delle due composizioni. I tempi utilizzati, espressi come minuti, sono stati i seguenti: 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120. Nelle ordinate del grafico si riportano le aree del picco di PAP, determinate mediante analisi HPLC. Dal grafico ottenuto vengono determinati i tempi a cui la quantità di PAP disciolto corrisponde, rispettivamente, al 98% ($t_{98\%}$), 99% ($t_{99\%}$) e 99,8% ($t_{99,8\%}$) del perossiacido presente determinato prendendo come 100% la concentrazione di PAP ottenuta asintoticamente a tempo infinito (concentrazione teorica).

Test di stabilità per 7 giorni a 40°C

Il test di stabilità a 40°C per 7 giorni viene effettuato in una stufa ventilata, conservando le formulazioni liquide in recipienti ermeticamente chiusi, in modo che la superficie libera della dispersione sia ad una distanza di 2-3 mm dalla superficie interna del coperchio.

ESEMPIO 1A Confronto

Preparazione a freddo di un formulato concentrato a base acquosa, comprendente un tensioattivo anionico e una quantità di PAP pari a 20% in peso sul totale, partendo da PAP cristallino in forma beta

Si prepara una formulazione a concentrazione finale 20% in peso di PAP attivo di un lotto commerciale del perossiaci-

(AH 2840/031)

do in forma beta (Eureco W Solvay Solexis, titolo 73%) contenente in 719 g di acqua 274 g di PAP e le seguenti sostanze nelle quantità indicate, espresse come percentuali in peso sul prodotto finito:

- tensioattivo anionico Hostapur SAS (Clariant) 0,1%;
- HEDP Sequion 10H60 (Bozzetto) 0,1%.

La sospensione viene macinata a temperatura ambiente (20°C) mediante un mulino colloidale Fryma MZ80, restringendo progressivamente le dimensioni dell'apertura di afflusso tra il rotore e lo statore dell'apparecchiatura, fino a quando, dopo ripetuti passaggi nel mulino, la sospensione fluisce liberamente anche attraverso l'apertura più piccola predisposta nel mulino. Successivamente la sospensione viene fatta passare attraverso un mulino tipo Coball a microsfere. Alla sospensione viene poi aggiunta sotto agitazione, nel tempo di 30 minuti, alla temperatura di 20°C, la seguente sostanza nella quantità indicata, espressa come percentuale in peso sul prodotto finito:

- gomma xantano Kelzan S (Kelco) 0,5%.

L'esempio è riassunto in Tabella 1.

La sospensione ottenuta risulta stabile chimicamente e fisicamente anche dopo condizionamento alla temperatura di 40°C in stufa per 7 giorni. I dati relativi al test di stabilità (pH, viscosità dinamica e titolo PAP) sono riportati in Tabella 1.

(AH 2840/031)

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione del peracido presente nel formulato, determinati alla temperatura di 40°C, $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,8\%}$ nella soluzione detergente standard.

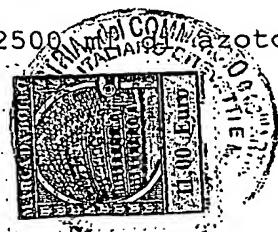
Le Tabelle illustrano che il preparato di questo esempio ha una buona stabilità chimica e fisica ma una velocità di dissoluzione non soddisfacente.

ESEMPIO 2 Confronto

Preparazione del PAP cristallino in forma alfa

In un bicchiere incamiciato da 2000 ml, provvisto di una valvola di scarico sul fondo, si introducono 1000 ml di acqua demineralizzata "Micropure Grade" e 5 g di acido idrossietiliden-difosfonico (HEDP) (Fornitore Bozzetto: HEDP 10H60), e si riscalda la soluzione fino a circa 78°C. Si aggiungono poi 1000 g di PAP cristallino di grado tecnico (Ausimont, tipo Eureco® W). Si mette sotto agitazione alla velocità di circa 250 rpm e si attende la fusione del PAP, che avviene quando la temperatura del sistema risale ad un valore di circa 78°C. A tale temperatura le due fasi liquide che si sono formate, rispettivamente la fase organica costituita dall'eutettico del PAP con acqua e la fase acquosa, risultano trasparenti. L'agitazione viene ridotta a 20 rpm e si ottiene la separazione netta delle due fasi con la fase organica, più pesante, che si raccoglie sul fondo.

Si prelevano in un vaso di Dewar circa 2500 ml di acqua (AH 2840/031)



liquido, e vi si immerge una ancoretta magnetica per porre il liquido in agitazione con un agitatore magnetico, posizionando questo contenitore subito sotto la valvola di scarico del bicchiere incamiciato contenente sul fondo la fase organica fusa.

Si apre lentamente la valvola di fondo di questo e si lascia gocciolare il liquido fuso nella fase di azoto liquido.

L'operazione viene sospesa non appena il livello superiore della fase organica fusa nel bicchiere incamiciato si avvicina alla valvola di fondo. Si separa il PAP solidificato dall'azoto ancora liquido, prelevando il solido con una spatula arrotondata, e trasferendolo in una vaschetta di plastica resistente alle basse temperature.

Dopo aver ricondizionato il prodotto alla temperatura ambiente, i granuli di PAP vengono asciugati per essiccamiento sotto vuoto, a circa 10 mmHg residui, ad una temperatura non superiore a 20°C. Il campione, del peso di circa 70 g di PAP cristallino viene caratterizzato con le tecniche della diffrazione dei Raggi X e della Spettroscopia Infrarossa di Superficie (IR/S). Gli spettri ottenuti identificano la forma alfa. Raggi X: picchi tipici a 17,5 e 19,0 e quadrupletto tipico a 24,2 - 25,0 [\circ 2θ]. IR/S: picco tipico con massimo di assorbimento nel campo 1707-1712 cm^{-1} (cristalli anidri: assorbimento a 3450-3500 minore di 5%). Il titolo di PAP è 83,7%.

ESEMPIO 2A Confronto

Preparazione a freddo di un formulato concentrato a base acquosa, comprendente un tensioattivo anionico e una quantità di PAP pari a 20% in peso sul totale, partendo da PAP cristallino in forma alfa aggiunto a temperatura ambiente (20°C)

Si prepara una formulazione a concentrazione finale 20% in peso di PAP attivo dell'esempio 2 contenente in 711 g di acqua 239 g di PAP in forma alfa e anche le seguenti sostanze nelle quantità indicate, espresse come percentuali in peso sul prodotto finito:

- tensioattivo anionico Hostapur SAS (Clariant) 0,1%;
- HEDP Sequion 10H60 (Bozzetto) 0,1%.

La sospensione ottenuta viene macinata a temperatura ambiente (20°C) mediante un mulino colloidale Fryma MZ80, restringendo progressivamente le dimensioni dell'apertura di afflusso tra il rotore e lo statore dell'apparecchiatura, fino a quando, dopo ripetuti passaggi nel mulino, la sospensione fluisce liberamente anche attraverso l'apertura più piccola predisposta sull'apparecchiatura.

Alla sospensione viene poi aggiunta sotto agitazione, nel tempo di 30 minuti, alla temperatura di 20°C, la seguente sostanza nella quantità indicata, espressa come percentuale in peso sul prodotto finito:

- gomma xantano Kelzan S (Kelco) 0,3%.

Il pH del formulato è 3,10.

Ripetendo il test di stabilità in stufa a 40°C, la sospensione ottenuta si mantiene stabile dal punto di vista chimico, in quanto il titolo del principio attivo rimane costante. Per quanto riguarda le proprietà fisiche del formulato, si osserva che durante le prime ore di condizionamento la viscosità del formulato aumenta notevolmente e la sospensione liquida si trasforma in una pasta non fluida.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, in cui sono riportati anche i risultati della prova di stabilità.

In Tabella 2 vengono riportati i tempi di dissoluzione del formulato determinati a 40°C come sopra si è indicato.

La Tabella illustra che il formulato concentrato di questo esempio, confrontato con quello dell'esempio precedente, mostra una più alta velocità di dissoluzione ma ha lo svantaggio di non essere stabile allo stoccaggio.

ESEMPIO 2B Confronto

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa, comprendente un tensioattivo anionico e una quantità di PAP pari a 20% in peso sul totale, partendo da PAP cristallino in forma alfa, operando alla temperatura di 45°C

Si prepara un formulato aggiungendo a 711 g di acqua PAP in forma alfa con gli stessi additivi (tensioattivo anionico e HEDP Sequion) nelle stesse quantità indicate nell'esempio 2A (conc. finale di PAP 20% in peso). La dispersione iniziale del perossiacido viene macinata nelle stesse condizioni de-

(AH 2840/031)

scritte nell'esempio 2A. Quindi, sotto agitazione, si scalda e si mantiene la dispersione alla temperatura di 45°C, per operare la conversione nella forma beta stabile.

Dopo 5 minuti di permanenza a 45°C si osserva che la viscosità del formulato aumenta molto rapidamente e si ottiene una pasta che non è fluida, di consistenza simile a quella ottenuta nell'esempio 2A durante il test di stabilità.

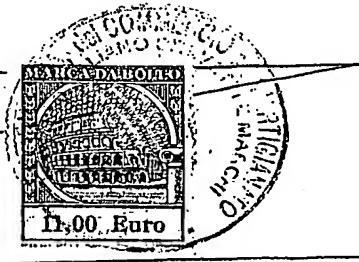
In queste condizioni non è stato possibile determinare la velocità di dissoluzione.

Si raffredda a 20°C e si aggiunge la gomma xantano (Keltzan S - Kelco) nella stessa quantità indicata nell'esempio 2A.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, in cui sono riportati anche i risultati del test di stabilità.

Dopo il condizionamento a 40°C per 7 giorni si è trovato che il titolo del PAP non è variato significativamente. Si veda la Tabella 1.

L'esempio dimostra che partendo dal PAP in forma alfa, utilizzando un tensioattivo anionico, non è possibile preparare un formulato concentrato che mantenga caratteristiche reologiche utili.



ESEMPIO 2C Confronto

Preparazione a caldo di un formulato a base acquosa, comprendente un tensioattivo anionico e una quantità di PAP pari a 5% in peso sul totale, partendo da PAP cristallino in forma alfa

Si ripete l'esempio 2B Confronto ma con le seguenti differenze:

- viene utilizzato PAP cristallino in forma alfa dell'esempio 2, ma in quantità tale da avere una concentrazione del 5% in peso nel formulato finale;
- viene aggiunto acido tereftalico in quantità tale da avere una percentuale in peso del 2% sul totale della composizione.

L'esempio è stato riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati del test di stabilità.

La sospensione ottenuta risulta stabile chimicamente e fisicamente, anche dopo condizionamento alla temperatura di 40°C in stufa per 7 giorni come riportato in Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione a 40°C T_{98%}, T_{99%}, T_{99,8%} nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che un formulato preparato partendo da PAP in forma alfa ed avente una concentrazione di PAP del 5% ha una buona stabilità chimica e fisica ed una elevata velocità di dissoluzione. Inoltre la viscosità è ottimale an-

che se nella formulazione è presente acido tereftalico che è poco solubile nella dispersione.

ESEMPIO 2D

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa a concentrazione 20% di PAP, partendo da PAP cristallino in forma alfa in presenza di un tensioattivo non ionico

Di seguito viene descritta la procedura per la preparazione di un formulato di PAP a base acquosa al 20% di PAP attivo, in forma cristallina alfa con l'impiego di un tensioattivo nonionico (polietossilato).

In un becker incamiciato da 1500 ml contenente 590,2 g di acqua, si aggiungono nell'ordine, mantenendo la fase liquida sotto agitazione mediante un motore a velocità variabile, regolato a 120 giri al minuto e provvisto di un'asta di agitazione ad ancora, i seguenti componenti:

- HEDP Sequion 10H60 (Bozzetto) 16,7 g (conc. finale 1,67% in peso);
- idrossido di sodio (sol. 50% in peso) 3,6 g;
- tensioattivo non ionico polietossilato (2-5 EO) Genapol X020 (Clariant) 0,5 g (conc. finale 0,05% in peso).

La soluzione ottenuta viene riscaldata e mantenuta alla temperatura costante di 45°C mediante un termostato a ricircolazione d'acqua collegato alla camicia del becker.

Mantenendo l'agitazione si alimenta il PAP cristallino in forma alfa, preparato nell'esempio 2, in una quantità com-

plessiva di 239 g (conc. finale 20% in peso) in un tempo non inferiore ai 60 minuti, tramite piccole aggiunte successive. Durante l'aggiunta la massa viene tenuta sotto agitazione alla temperatura di 45°C e contemporaneamente viene avviata alla macinazione in mulino colloidale o in un mulino Silverson. 5 minuti dopo il termine dell'aggiunta di PAP si sospende la macinazione e si continua ad agitare per ulteriori 60 minuti. Si abbassa la temperatura del bagno termostatico a 20°C e si attende il tempo necessario al raffreddamento della massa. Successivamente si aggiungono 150 g di soluzione al 2% in peso di gomma xantano (conc. 0,3% in peso). Si lascia omogeneizzare il prodotto per blanda agitazione per 10 minuti.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati delle prove di stabilità.

Il prodotto ottenuto risulta stabile chimicamente e fisicamente nel test di stabilità a 40°C in stufa per 7 giorni:

Si veda la Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,8\%}$ alla temperatura di 40°C nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che il formulato dell'esempio 2D ha sia una buona stabilità chimica e fisica che un'alta velocità di dissoluzione nella base acquosa detergente standard.

La velocità di dissoluzione nella base acquosa risulta maggiore di quella della formulazione dell'esempio 2A cfr.,

che contiene un tensioattivo anionico e viene preparata partendo da PAP in forma alfa alla medesima concentrazione del 20%.

Inoltre la velocità di dissoluzione è confrontabile con quella del formulato dell'esempio 2C cfr. che contiene una quantità in peso di PAP 4 volte inferiore.

ESEMPIO 3

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa a concentrazione 20% di PAP, partendo da PAP cristallino in forma alfa in presenza di un tensioattivo non ionico

L'esempio 2D viene ripetuto ma operando a 60°C invece che a 45°C, e utilizzando al posto del tensioattivo non ionico polietossilato (2-5 EO) Genapol X020 il tensioattivo non ionico polietossilato (6-15 EO) Genapol X080.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati delle prove di stabilità.

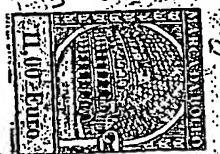
Il prodotto ottenuto risulta stabile chimicamente e fisicamente nel test di stabilità a 40°C in stufa per 7 giorni.

Si veda la Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,8\%}$, misurati alla temperatura di 18°C, nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che il formulato dell'esempio 3 ha una buona stabilità chimica e fisica. La velocità di dissoluzione nella base acquosa detergente standard rimane elevata,

(AH 2840/031)



anche se la temperatura alla quale il test è stato effettuato è molto più bassa di quella utilizzata negli esempi precedenti (40°C).

ESEMPIO 4

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa a concentrazione 20% di PAP, partendo da PAP cristallino in forma alfa in presenza di una miscela di tensioattivi non ionici

L'esempio 3 viene ripetuto ma utilizzando una miscela di tensioattivi non ionici formata per 80% in peso da Genapol X020 e da 20% in peso di Genapol X080. La quantità totale di tensioattivo non ionico è 0,05% in peso, come nell'esempio 3.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati delle prove di stabilità.

Il prodotto ottenuto risulta stabile chimicamente e fisicamente nel test di stabilità a 40°C in stufa per 7 giorni.

Si veda la Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,8\%}$ misurati alla temperatura di 18°C nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che il formulato dell'esempio 4 ha una buona stabilità chimica e fisica. La velocità di dissoluzione nella base acquosa detergente standard è elevata.

ESEMPIO 5

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa a concentrazione 20% di PAP, partendo da PAP cristallino in forma alfa in presenza di una miscela di tensioattivi non ionici

L'esempio 3 viene ripetuto ma utilizzando una miscela di tensioattivi non ionici formata da 20% in peso da Genapol X020 e da 80% in peso di Genapol X080. La quantità totale di tensioattivo non ionico è 0,05% in peso, come nell'esempio 3.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati delle prove di stabilità.

Il prodotto ottenuto risulta stabile chimicamente e fisicamente nel test di stabilità a 40°C in stufa per 7 giorni.

Si veda la Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,8\%}$ misurati alla temperatura di 18°C nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che il formulato dell'esempio 5 ha una buona stabilità chimica e fisica. La velocità di dissoluzione nella base acquosa detergente standard è elevata.

ESEMPIO 6

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa a concentrazione 20% di PAP, partendo da PAP cristallino in forma alfa in presenza di un tensioattivo non ionico

L'esempio 3 viene ripetuto ma utilizzando una quantità

di tensioattivo Genapol X080 di 0,15% in peso sul totale della formulazione.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati delle prove di stabilità.

Il prodotto ottenuto risulta stabile chimicamente e fisicamente nel test di stabilità a 40°C in stufa per 7 giorni.

Si veda la Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,9\%}$ misurati alla temperatura di 18°C nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che il formulato dell'esempio 6 ha una buona stabilità chimica e fisica.

ESEMPIO 7

Preparazione a caldo di un formulato concentrato a base acquosa a concentrazione 10% di PAP, partendo da PAP cristallino in forma alfa in presenza di un tensioattivo non ionico

L'esempio 3 viene ripetuto tranne che la percentuale di PAP nel prodotto finale è del 10% in peso, si utilizza il tensioattivo non ionico polietossilato (2-5 EO) Genapol X020 e la concentrazione del tensioattivo è di 0,02% in peso.

L'esempio è riassunto in Tabella 1, che riporta anche i risultati delle prove di stabilità.

Il prodotto ottenuto risulta stabile chimicamente e fisicamente nel test di stabilità a 40°C in stufa per 7 giorni.

Si veda la Tabella 1.

In Tabella 2 sono riportati i tempi di dissoluzione $T_{98\%}$, $T_{99\%}$, $T_{99,8\%}$ misurati alla temperatura di 18°C nella soluzione detergente standard.

Le Tabelle illustrano che il formulato dell'esempio 7 ha una buona stabilità chimica e fisica. La velocità di dissoluzione nella base acquosa detergente standard risulta molto elevata.

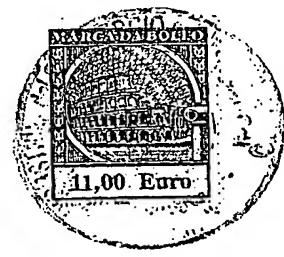


Tabella 1

Determinazione pH, viscosità dinamica e titolo del PAP nei formulati degli esempi al tempo zero (t_0) e dopo condizionamento a 40°C per 7 giorni (Fin.). A = Genapol X020; B = Genapol X080

Es.	Formulati		Tensioattivo		pH		Viscosità (mPa.s)		Titolo PAP (% in peso)			
	PAP	Forma Crist.	T (°C) Prep. Form.	Tipi	% in peso	t_0	Fin.	t_0	Fin.	t_0	Fin.	$\Delta\%$
1A cfr	Beta	20	20	anionico	0,1	3,10	3,05	948	980	19,58	19,55	0,15
2A cfr	Alfa	20	20	anionico	0,1	3,10	n.d.	680*	>10 ⁴	19,75	19,72	0,15
2B cfr	alfa	20	40	anionico	0,1	3,10	n.d.	>10 ⁴	-	19,89	19,43	2,31
2C cfr	alfa	5	45	anionico	0,1	3,20	3,10	445	460	4,98	4,65	6,60
2D	alfa	20	45	nonionico (A)	0,05	3,5	3,5	734	756	19,50	19,45	0,25

* Durante le prime ore di condizionamento la dispersione si trasforma in una massa pastosa

** Dopo 5 minuti dall'inizio di permanenza a 45°C della dispersione di PAP si forma una massa pastosa

Continuazione Tabella 1

Determinazione pH, viscosità dinamica e titolo del PAP nei
Formulati degli esempi al tempo zero (t_0) e dopo condizionamento
a 40 °C per 7 giorni.

Es.	PAP Forma Crist. %	T (°C) Prep. Form. Form. peso	Formulati			Viscosità (mPa.s)			Titolo PAP (% in peso)		
			Tensioattivo		pH	t_0	Fin.	t_0	Fin.	t_0	Fin.
			Tipi	% in peso							
3	alfa	20	60	nonionico (B)	0,05	3,28	3,29	875	870	19,91	19,84
4	alfa	20	60	nonionico 80% A + 20% B	0,05	3,30	3,32	650	658	20,74	20,65
5	alfa	20	60	nonionico 20% A + 80% B	0,05	3,33	3,36	758	763	20,25	20,16
6	alfa	20	60	nonionico (B) nonionico (A)	0,15 0,02	3,26 3,10	3,30 3,06	1300 450	1356 465	20,38 10,15	20,22 10,05
7	alfa	10	60								0,78 0,98

(AH 2840/031)

© SAME PATENTS

Tabella 2

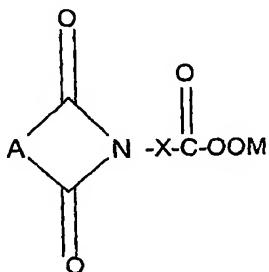
Velocità di dissoluzione del PAP nei in una soluzione acquosa diluita di una base detergente standard alla temperatura di 40°C (°°) negli es. 1A cfr - 2D e a 18°C negli altri.

Es.	Formulati			Tensioattivo % in peso	t _{98%}	t _{99%}	t _{99,8%}				
	PAP % in peso	Tensioattivo									
		Prep.	Tipi								
1A cfr	beta	20	20	anionico 0,1	6,5°°	16°°	65°°				
2A cfr	alfa	20	20	anionico 0,1	<5°°	5°°	18°°				
2C cfr	alfa	5	45	anionico 0,1	<<5°°	<5°°	10°°				
2D	alfa	20	60	nonionico (A) 0,05	<<5°°	<5°°	12°°				
3	alfa	20	60	nonionico (B) 0,05	5	7	10				
4	alfa	20	60	nonionico 0,05	3	5	9				
5	alfa	20	60	80% A + 20% B nonionico 0,05	4	5	8				
6	alfa	20	60	20% A + 80% B nonionico (B) 0,15	7	10	15				
7	alfa	10	60	nonionico (A) 0,02	< 3	5	8				

RIVENDICAZIONI

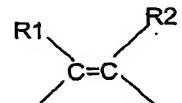
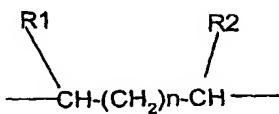
1. Formulazioni liquide di acidi immidoalcanpercarbossilici nella forma di dispersioni acquose comprendenti, come per cento in peso riferito a quello totale della composizione:

A) da \geq 7% a 40%, preferibilmente da 10% a 20%, di acidi immidoalcanpercarbossilici aventi formula generale (I)

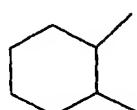
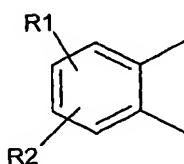


(I)

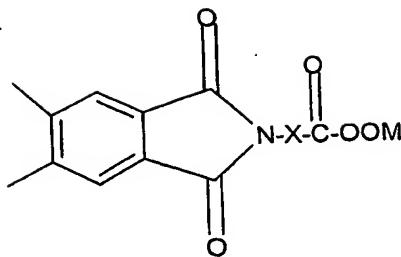
in cui A indica un gruppo scelto tra i seguenti



oppure



(AH 2840/031)



in cui:

n è un intero 0, 1 oppure 2,

R1 ha uno dei seguenti significati: idrogeno, cloro, bromo, alchile C₁-C₂₀, alchenile C₂-C₂₀, arile o alchilarile,

R2 è idrogeno, cloro, bromo oppure un gruppo scelto tra i seguenti: -SO₃M, -CO₂M, -CO₃M oppure -OSO₃M, M ha il significato di idrogeno, un metallo alcalino, ammonio, o un equivalente di un metallo alcalino terroso,

X indica un alchilene C₁-C₁₉ oppure un arilene; detti acidi immido-alcanpercarbossilici essendo in forma cristallina beta;

B) da 0,001% a 0,9%, preferibilmente da 0,005% a 0,3%, ancor più preferibilmente da 0,01% a 0,1% di un tensioattivo nonionico;

la differenza a 100% essendo costituita da acqua e dagli altri opzionali additivi di formulazioni detergenti; dette dispersioni aventi viscosità non superiore a 2000 mPa.s a 25°C e applicando uno shear rate di 20 s⁻¹;

in cui il tempo di dissoluzione del componente A), determinato con il test della velocità di dissoluzione alla temperatura di 40°C o 18°C, è non superiore a 5 minuti se determinato a 40°C o a 15 minuti se determinato a 18°C, per una quantità di acido disciolta pari al 99% del teorico, come definito nel test della velocità di dissoluzione;

dette dispersioni nel test di stabilità a 40°C per 7 giorni mostrano variazioni di viscosità di non oltre 300 mPa.s, preferibilmente minori di 150 mPa.s, ancor più preferibilmente minori di 100 mPa.s, determinando la viscosità nelle condizioni sopra indicate; dette formulazioni acquose essendo ottenibili per macinazione dei cristalli di acidi imminoalcanpercarbossilici in forma alfa dispersi in un eccesso di acqua, in presenza di un tensioattivo scelto tra quelli nonionici; raffreddamento della dispersione liquida fino a una temperatura inferiore a 30°C.

2. Formulazioni secondo la rivendicazione 1, in cui nel test di stabilità a 40°C per 7 giorni gli acidi imminoalcanpercarbossilici componente A) mostrano una perdita del contenuto di ossigeno perossidico non superiore a 2%, preferibilmente non superiore a 1% rispetto al titolo iniziale.
3. Formulazioni secondo le rivendicazioni 1-2, in cui gli

acidi immidoalcanpercarbossilici componente A) sono nel-
la forma cristallina alfa, stabile allo stoccaggio allo
stato solido, e che dispersa in acqua si trasforma in
cristalli della forma cristallina beta stabile in am-
biente acquoso, detti cristalli di forma cristallina be-
ta aventi dimensioni mediamente minori di 30 micron,
preferibilmente minori di 10 micron, più preferibilmente
minorì di 8 micron, particolarmente minori o uguali a 2
micron; la forma cristallina alfa essendo caratterizzata
rispetto alla forma cristallina beta per il fatto che i
relativi spettri ottenuti mediante le tecniche della
diffrazione dei raggi X e della Spettroscopia Infrarossa
di Superficie (IR/S) mostrano, rispetto a quelli della
forma beta dello stesso peracido, una diversa immagine
spettrale ai raggi X e uno shift dell'assorbimento tipi-
co nella zona $1697-1707 \text{ cm}^{-1}$ all'IR/S verso frequenze
più alte, dell'ordine di circa $8-10 \text{ cm}^{-1}$.

4. Formulazioni secondo le rivendicazioni 1-3, in cui il tensioattivo nonionico è scelto tra i tensioattivi non ionici etossilati, polietossilati, propossilati, poli-
propossilati oppure tensioattivi contenenti una o più unità ripetenti propossi e una o più unità etossi.
5. Formulazioni secondo la rivendicazione 4, in cui i ten-
sioattivi nonionici polietossilati o polipropossilati
hanno numero di gruppi ripetenti etossi o propossi uguale

le o inferiore a 15, preferibilmente inferiore o uguale a 5; i tensioattivi nonionici contenenti unità proposti ed etossi hanno un numero di gruppi etossilici non superiore a 10 e un numero di unità proposti non superiore a 2.

6. Formulazioni secondo la rivendicazione 5, in cui i tensioattivi sono tensioattivi etossilati.
7. Formulazioni secondo le rivendicazioni 1-6 comprendenti additivi o ingredienti convenzionali per le formulazioni per la detergenza e la disinfezione, scolti in soluzione acquosa e/o dispersi nella sospensione insieme agli acidi immidoalcanpercarbossilici componente A).
8. Formulazioni secondo la rivendicazione 7, in cui detti additivi sono scelti tra quelli che contribuiscono ad aumentare ulteriormente la stabilità chimica e fisica della formulazione, preferibilmente paraffine, acidi fosfonici, acidi carbossilici e bicarbossilici eventualmente idrossilati, ecc., oppure sono coadiuvanti di lavaggio e/o agenti per ottimizzare il pH del bagno di lavaggio, preferibilmente acidi ftalici e l'acido adipico.
9. Procedimento per ottenere le formulazioni delle rivendicazioni 1-6 comprendente:
 - macinazione a una temperatura da 40°C a 65°C dei cristalli di PAP in forma alfa dispersi in un eccesso di acqua, preferibilmente detto eccesso es-

(AH 2840/031)



sendo di almeno 2 parti in peso di acqua/1 parte in peso di acido percarbossilico, in presenza di un tensioattivo scelto tra quelli nonionici; raffreddamento della dispersione liquida fino a una temperatura inferiore a 30°C, preferibilmente inferiore a 25°C, opzionalmente aggiunta di additivi viscosizzanti.

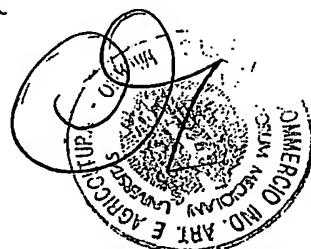
10. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la temperatura cui si raffredda la dispersione liquida non è inferiore a 4°C.
11. Uso delle formulazioni delle rivendicazioni 1-8 nelle applicazioni di sbianca e di disinfezione.
12. Formulazioni secondo le rivendicazioni 1-8, in cui l'acido immidoalcanperossicarbossilico è l'acido ϵ -ftalimido-perossiesanoico.
13. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui il componente A) delle formulazioni è l'acido ϵ -ftalimido-perossiesanoico.

Milano, - 8 GEN. 2004

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



(AH 2840/031)